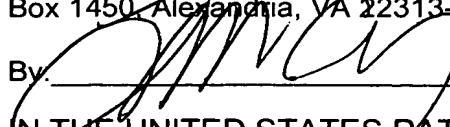




JFW

Docket No.: GR 01 P 17466 CIP

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on the date indicated below.

By:  Date: March 9, 2005

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

| | | | |
|--------------|---|---|-----------------------|
| Applic. No. | : | 10/701,837 | Confirmation No: 7067 |
| Applicant | : | Werner Stamm | |
| Filed | : | November 5, 2003 | |
| Art Unit | : | 1775 | |
| Examiner | : | Robert R. Koehler | |
| Title | : | Rhenium-Containing Protective Layer for Protecting a Component Against Corrosion and Oxidation at High Temperatures | |
| Docket No. | : | GR 01 P 17466 CIP | |
| Customer No. | : | 24131 | |

Date of Notice of Allowance: December 17, 2004

CLAIM FOR PRIORITY

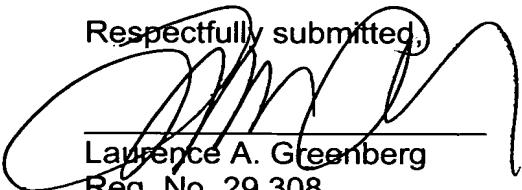
Commissioner for Patents,
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under Title 35, U.S. Code, Section 119, based upon the European Patent Application 01125260.8, filed October 24, 2001.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,


Lawrence A. Greenberg
Reg. No. 29,308

Date: March 9, 2005
Lerner and Greenberg, P.A.
Post Office Box 2480
Hollywood, FL 33022-2480
Tel: (954) 925-1100

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

01125260.8

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Anmeldung Nr:
Application no.: 01125260.8
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 24.10.01
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Wittelsbacherplatz 2
80333 München
ALLEMAGNE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und
Oxidation bei hohen Temperaturen

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State>Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C23F/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24. Okt. 2001

1

Beschreibung

Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen

5

Die Erfindung betrifft eine Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen, wobei das Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, bei einer hohen Temperatur mit 10 einem Rauchgas oder dergleichen zu beaufschlagen ist.

Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf eine Schutzschicht für ein Bauteil, das aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaltbasis besteht.

15

Schutzschichten für metallische Bauteile, die deren Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit erhöhen sollen, sind im Stand der Technik in großer Zahl bekannt. Die meisten dieser Schutzschichten sind unter dem Sammelnamen 20 MCrAlY bekannt, wobei M für mindestens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Eisen, Kobalt und Nickel steht und weitere wesentliche Bestandteile Chrom, Aluminium und Yttrium; wobei letzteres auch ganz oder teilweise durch ein diesem äquivalentes Element aus der Gruppe umfassend Scandium 25 und die Elemente der seltenen Erden ersetzt sein kann, sind.

Typische Beschichtungen dieser Art sind aus den US-Patenten 4,005,989 und 4,034,142 bekannt. Aus dem letztgenannten Patent ist außerdem bekannt, daß ein zusätzlicher Anteil an 30 Silizium die Eigenschaften von Schutzschichten des oben genannten Typs weiter verbessern kann.

Aus der EP-A 0 194 392 sind weiterhin zahlreiche spezielle Zusammensetzungen für Schutzschichten des obigen Typs mit Beimischungen weiterer Elemente für verschiedene Anwendungszwecke bekannt. Dabei ist auch das Element Rhenium mit Beimischungen bis 10 % Gewichtsanteil neben vielen anderen wahlweise beifügbaren Elementen erwähnt. Wegen wenig spezifizierter weiter Bereiche für mögliche Beimischungen ist jedoch keine der angegebenen Schutzschichten für besondere Bedingungen qualifiziert, wie sie beispielsweise an Laufschaufeln und Leitschaufeln von Gasturbinen mit hohen Eintrittstemperaturen, die über längere Zeiträume betrieben werden müssen, auftreten.

Schutzschichten, die Rhenium enthalten, sind auch aus dem US-Patent 5,154,885, der EP-A 0 412 397, der DE 694 01 260 T2 und der WO 91/02108 A1 bekannt. Die aus diesen Dokumenten insgesamt entnehmbare Offenbarung ist vorliegender Offenbarung in vollem Umfang zuzurechnen.

Ausführungen zum Aufbringen einer Schutzschicht auf ein thermisch hoch zu belastendes Bauteil einer Gasturbine sind der EP 0 253 754 91 zu entnehmen.

Die Bemühung um die Steigerung der Eintrittstemperaturen sowohl bei stationären Gasturbinen als auch bei Flugtriebwerken hat auf dem Fachgebiet der Gasturbinen eine große Bedeutung, da die Eintrittstemperaturen wichtige Bestimmungsgrößen für die mit Gasturbinen erzielbaren thermodynamischen Wirkungsgrade sind. Durch den Einsatz speziell entwickelter Legierungen als Grundwerkstoffe für thermisch hoch zu belastende Bauteile wie Leit- und Laufschaufeln, insbesondere durch den Einsatz einkristalliner Superlegierungen, sind Eintrittstemperaturen von deutlich

über 1000° C möglich. Inzwischen erlaubt der Stand der Technik Eintrittstemperaturen von 950° C und mehr bei stationären Gasturbinen sowie 1100° C und mehr in Gasturbinen von Flugtriebwerken.

5

Beispiele zum Aufbau einer Turbinenschaufel mit einem einkristallinen Substrat, die seinerseits komplex aufgebaut sein kann, gehen hervor aus der WO 91/01433 Al.

10 Während die physikalische Belastbarkeit der inzwischen entwickelten Grundwerkstoffe für die hoch belasteten Bauteile im Hinblick auf mögliche weitere Steigerungen der Eintrittstemperaturen weitgehend unproblematisch ist, muß zur Erzielung einer hinreichenden Beständigkeit gegen Oxidation
15 und Korrosion auf Schutzschichten zurückgegriffen werden. Neben der hinreichenden chemischen Beständigkeit einer Schutzschicht unter den Angriffen, die von Rauchgasen bei Temperaturen in der Größenordnung von 1000° C zu erwarten sind, muß eine Schutzschicht auch genügend gute mechanische
20 Eigenschaften, nicht zuletzt im Hinblick auf die mechanische Wechselwirkung zwischen der Schutzschicht und dem Grundwerkstoff, haben. Insbesondere muß die Schutzschicht hinreichend duktil sein, um eventuellen Verformungen des Grundwerkstoffes folgen zu können und nicht zu reißen, da auf
25 diese Weise Angriffspunkte für Oxidation und Korrosion geschaffen würden. Hierbei kommt typischerweise das Problem auf, daß eine Erhöhung der Anteile von Elementen wie Aluminium und Chrom, die die Beständigkeit einer Schutzschicht gegen Oxidation und Korrosion verbessern können, zu einer
30 Verschlechterung der Duktilität der Schutzschicht führt, so daß mit einem mechanischen Versagen, insbesondere der Bildung von Rissen, bei einer in einer Gasturbine üblicherweise auftretenden mechanischen Belastung zu rechnen ist. Beispiele

für die Verringerung der Duktilität der Schutzschicht durch die Elemente Chrom und Aluminium sind im Stand der Technik bekannt.

5 Aus der WO 01/09403 A1 ist eine Superlegierung für ein Substrat bekannt, die ebenfalls Rhenium enthält. Es wird dort beschrieben, dass die von Rhenium gebildeten intermetallischen Phasen die Langzeitstabilität der Superlegierung reduziert. Dies kann durch Zugabe von
10 Ruthenium verringert werden.

Dementsprechend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, eine Schutzschicht anzugeben, die eine gute Hochtemperaturbeständigkeit in Korrosion und Oxidation aufweist, eine gute Langzeitstabilität aufweist und die außerdem einer mechanischen Beanspruchung, die insbesondere in einer Gasturbine bei einer hohen Temperatur zu erwarten ist, besonders gut angepaßt ist.

20 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, dass die Schutzschicht in der Schicht und in dem Übergangsbereich zwischen Schutzschicht und Grundwerkstoff spröde Chrom-Rhenium-Ausscheidungen zeigt. Diese mit der Zeit und Temperatur im Einsatz sich verstärkt ausbildenden Sprödphasen
25 führen im Betrieb zu stark ausgeprägten Längsrissen in der Schicht als auch im Interface Schicht-Grundwerkstoff mit anschließender Ablösung der Schicht. Durch die Wechselwirkung mit Kohlenstoff, der aus dem Grundwerkstoff in die Schicht hineindiffundieren kann oder während einer Wärmebehandlung im
30 Ofen durch die Oberfläche in die Schicht hineindiffundiert, erhöht sich zusätzlich die Sprödigkeit der Cr-Re-Ausscheidungen. Durch eine Oxidation der Chrom-Rhenium-Phasen wird die Triebkraft zur Rißbildung noch verstärkt.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird eine Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei einer hohen Temperatur angegeben, welche im wesentlichen aus folgenden Elementen zusammengesetzt ist (Angabe der Anteile in Gewichtsprozent):

0,5 bis 2 % Rhenium

15 bis 21 % Chrom

9 bis 11,5% Aluminium

0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes

Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

Dabei wird die vorteilhafte Wirkung des Elementes Rhenium ausgenutzt unter Verhinderung der Sprödphasenbildung.

Festzustellen ist, dass die Anteile der einzelnen Elemente besonders abgestimmt sind im Hinblick auf ihre Wirkungen, die von dem Element Rhenium ausgehen. Wenn die Anteile so bemessen sind, dass sich keine Chrom-Rhenium-Ausscheidungen bilden, entstehen vorteilhafterweise keine Sprödphasen während des Einsatzes des Schutzschicht, so dass das Laufzeitverhalten verbessert und verlängert ist. Dies geschieht nicht nur durch eine Absenkung des Chromgehalts, sondern unter Berücksichtigung des Einflusses von Aluminium auf die Phasenbildung auch in der Reduzierung des Gehalts an Aluminium.

Die Schutzschicht weist bei guter Korrosionsbeständigkeit eine besonders gute Beständigkeit gegen Oxidation auf und zeichnet sich auch durch besonders gute Duktilitätseigenschaften aus, so dass sie besonders qualifiziert ist für die Anwendung in einer Gasturbine bei

einer weiteren Steigerung der Eintrittstemperatur. Während des Betriebs kommt es kaum zu einer Versprödung, da die Schicht kaum Chrom-Rhenium-Ausscheidungen aufweist, die im Laufe des Einsatzes versprüden. Die Superlegierung weist
5 keine oder maximal 6vol% Chrom-Rhenium-Ausscheidungen auf.

Günstig ist es dabei den Anteil von Rhenium auf etwa 1,5%, den Chromgehalt auf etwa 17%, den Aluminiumgehalt auf etwa 10% und den Yttrium-Gehalt auf etwa 0,3% festzulegen. Gewisse
10 Schwankungen ergeben sich aufgrund grossindustrieller Herstellung.

Die Erfindung betrifft auch ein Bauteil, insbesondere ein Bauteil einer Gasturbine, das zum Schutz gegen Korrosion und
15 Oxidation bei hohen Temperaturen einer Schutzschicht der vorbeschriebenen Art aufweist.

Die beschriebene Schutzschicht wirkt auch als Haftvermittlerschicht zu einer Superlegierung.
20 Auf diese Schicht können weitere Schichten, insbesondere keramische Wärmedämmsschichten aufgebracht werden.

Bei diesem Bauteil ist die Schutzschicht vorteilhafterweise aufgetragen auf ein Substrat aus einer Superlegierung auf
25 Nickel- oder Kobaltsbasis. Als Substrat kommt insbesondere folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent):

0,03 bis 0,05% Kohlenstoff
30 18 bis 19% Chrom
12 bis 15% Kobalt
3 bis 6% Molybdän
1 bis 1,5% Wolfram

2 bis 2,5% Aluminium

3 bis 5% Titan

wahlweise geringe Anteile von Tantal, Niob, Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel

5

Solche Werkstoffe sind als Schmiedelegierungen unter den Bezeichnungen Udimet 520 und Udimet 720 bekannt.

Alternativ kommt für das Substrat des Bauteils folgende Zusammensetzung in Frage (Angaben in Gewichtsprozent) :

0,1 bis 0,15 % Kohlenstoff

18 bis 22 % Chrom

18 bis 19 % Kobalt

15 0 bis 2 % Wolfram

0 bis 4 % Molybdän

0 bis 1,5 % Tantal

0 bis 1 % Niob

1 bis 3 % Aluminium

20 2 bis 4 % Titan

0 bis 0,75 % Hafnium

wahlweise geringe Anteile von Bor und/oder Zirkon, Rest Nickel.

25 Zusammensetzungen dieser Art sind als Gußlegierungen unter den Bezeichnungen GTD222, IN939, IN6203 und Udimet 500 bekannt.

30 Eine weitere Alternative für das Substrat des Bauteils ist folgende Zusammensetzung (Angaben in Gewichtsprozent) :

0,07 bis 0,1% Kohlenstoff

12 bis 16% Chrom

8 bis 10% Kobalt

| | | | |
|-----|-----|--------|-----------|
| 1,5 | bis | 2% | Molybdän |
| 2,5 | bis | 4% | Wolfram |
| 1,5 | bis | 5% | Tantal |
| 0 | bis | 1% | Niob |
| 5 | 3 | bis 4% | Aluminium |
| 3,5 | bis | 5% | Titan |
| 0 | bis | 0,1% | Zirkon |
| 0 | bis | 1% | Hafnium |

10 wahlweise ein geringer Anteil von Bor
Rest Nickel

Zusammensetzungen dieser Art sind als Gußlegierungen
PWA1483SX, IN738LC, GTD111, IN792CC und IN792DS bekannt;
15 als besonders bevorzugt wird der Werkstoff IN738LC
angesehen.

Als weitere Alternative für das Substrat des Bauteils
wird folgende Zusammensetzung angesehen (Angaben in
20 Gewichtsprozent):

| | | | |
|-------------------------|-----|-------|-------------|
| etwa 0,25 % Kohlenstoff | | | |
| 24 | bis | 30 | % Chrom . |
| 10 | bis | 11 | % Nickel |
| 25 | 7 | bis 8 | % Wolfram |
| 0 | bis | 4 | % Tantal |
| 0 | bis | 0,3 | % Aluminium |
| 0 | bis | 0,3 | % Titan |
| 0 | bis | 0,6 | % Zirkon |

30 wahlweise ein geringer Anteil von Bor
Rest Kobalt.

Solche Zusammensetzungen sind bekannt als Gußlegierungen unter den Bezeichnungen FSX414, X45, ECY768 und MAR-M-509.

Die Dicke der Schutzschicht auf dem Bauteil wird vorzugsweise auf einen Wert zwischen etwa 100 µm und 300 µm bemessen.

Die Schutzschicht eignet sich besonders zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation, während das Bauteil bei einer Materialtemperatur um etwa 950° C, bei Flugturbinen auch um etwa 1100° C, mit einem Rauchgas beaufschlagt wird.

Die Schutzschicht gemäß der Erfindung ist damit besonders qualifiziert zum Schutz eines Bauteils einer Gasturbine, insbesondere einer Leitschaufel, Laufschaufel oder anderen Komponente, die mit heißem Gas vor oder in der Turbine der Gasturbine beaufschlagt wird.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24. Okt. 2001

10

Patentansprüche

1. Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen, die im wesentlichen aus

5 folgenden Elementen zusammengesetzt ist

(Angaben in Gewichtsprozent) :

0.5 bis 2 % Rhenium

15 bis 21 % Chrom

9 bis 11.5% Aluminium

10 0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

0 bis 1 % Ruthenium

Rest Kobalt und/oder Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen.

2. Schutzschicht nach Anspruch 1,

enthaltend

20 1,5 % Rhenium

17 % Chrom

10 % Aluminium

0,3% Yttrium und/oder ein äquivalentes Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der Seltenen Erden,

25 wobei die aufgeführten Gehalte in einer bei industrieller Fertigung üblichen Weise schwanken können.

3. Schutzschicht nach Anspruch 1,

30 die so wenig Chrom-Rhenium-Ausscheidungen enthält, dass es nicht zu einer nennenswerten Versprödung der Schutzschicht kommt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

24. Okt. 2001

Zusammenfassung

5 Rhenium enthaltende Schutzschicht zum Schutz eines Bauteils
gegen Korrosion und Oxidation bei hohen Temperaturen

Bekannte Schutzschichten mit hohem Al-und/oder Cr-Gehalt und
zusätzlich verstärkt durch Re bilden Sprödphasen aus, die
10 unter dem Einfluß von Kohlenstoff während des Einsatzes
zusätzlich verspröden.

Die erfindungsgemäße Schutzschicht hat die Zusammensetzung
0.5 bis 2% Rhenium, 15 bis 21% Chrom, 9 bis 11.5% Aluminium,
0,05 bis 0,7% Yttrium und/oder zumindest ein äquivalentes
15 Metall aus der Gruppe umfassend Scandium und die Elemente der
Seltenen Erden, 0 bis 1% Ruthenium, Rest Kobalt und/oder
Nickel sowie herstellungsbedingte Verunreinigungen,
und zeigt kaum eine Versprödung durch Cr/Re Ausscheidungen.

THIS PAGE BLANK (USPTO)